

19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

12 Patentschrift  
11 DE 26 42 350 C 2

51 Int. Cl. 3:  
D 06 P 5/13

21 Aktenzeichen: P 26 42 350.7-43  
22 Anmeldetag: 21. 9. 78  
43 Offenlegungstag: 23. 3. 78  
45 Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 8. 12. 83

DE 26 42 350 C 2

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

73 Patentinhaber:

Nortech Chemie GmbH & Co., KG, 2000 Hamburg, DE  
Weber, D., Dipl.-Chem., Dr. rer. nat., Seiffert, K.,  
Dipl.-Phys. Pat.-Anw., 6200 Wiesbaden

72 Erfinder:

Schulzen, Herbert A.W., 6208 Bad Schwalbach, DE

56 Im Prüfungsverfahren entgegengehaltene  
Druckschriften nach § 44 PatG:

DE-OS 19 57 262  
FR 15 91 909

THE BRITISH LIBRARY

18 FEB 1988

SCIENCE REFERENCE AND  
INFORMATION SERVICE

54 Verfahren zum Bedrucken von Flächengebilden nach dem Transferdruckverfahren

AMENDED  
SPECIFICATION  
ORIGINAL  
FILED BEHIND

DE 26 42 350 C 2

Diese Patentschrift ersetzt die nach unbeschränkter Aufrechterhaltung des  
Patens geänderte Patentschrift vom 8. 12. 83

## Patentsprüche:

1. Verfahren zum Bedrucken von Flächegebilden nach dem Transferdruckverfahren, bei dem die Flächegebilde mit Polyvinylchlorid, Polyvinylacetat, Polyvinylchloracetat oder Polyvinylidenchlorid beschichtet werden und die Kunststoffbeschichtung mittels eines mit zwischen 100 und 300°C sublimierbaren Dispersionsfarbstoffen bedruckten Hilfsträgers durch Hitzebehandlung trocken bedruckt wird, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Beschichtung der Flächegebilde auf diese eine Folie aus dem Polyvinylchlorid, Polyvinylacetat, Polyvinylchloracetat oder Polyvinylidenchlorid auflaminiert, die ihrerseits eine Oberflächenschicht aus einem farbstoffaffinen und das Verlaufen des Druckbildes und die Wanderung in benachbarte Schichten verhindernden Thermoplasten besitzt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die mit der Oberflächenschicht versehene Folie zwischen das Flächegebilde und den bedruckten Hilfsträger einlegt und durch Erhitzen des Hilfsträgers die Folie gleichzeitig auf dem Flächegebilde auflaminiert und bedruckt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man eine mit nichtlinearem Polyurethan oder Polyester oberflächenbeschichtete Folie verwendet.

Beispielsweise aus der DE-OS 1771 812 ist es bekannt, für das sogenannte Transferdruckverfahren Hilfsträger, insbesondere aus Papier oder Aluminiumfolien, mit sublimierbaren Farbstoffen unter Verwendung von Bindemitteln zu bedrucken und die so bedruckten Hilfsträger ihrerseits zum Bedrucken von Textilien zu verwenden. Hierzu werden die Hilfsträger mit der bedruckten Seite auf die zu bedruckenden Textilien gelegt, wonach durch Erhitzen des Hilfsträgers auf der nicht bedruckten Seite etwa auf 160 bis 220°C die Farbstoffe auf das Textilmaterial sublimiert werden.

Aus den DE-OS 23 37 798, 24 36 783 und 24 58 660 ist es bekannt, mit solchen bedruckten Hilfsträgern im Transferdruckverfahren Baumwollgewebe zu bedrucken, wobei jedoch zur Bindung der auf das Gewebe sublimierten Farbstoffe besondere Maßnahmen angewendet werden müssen. Gemäß der DE-OS 23 37 798 verwendet man hierzu ein Quellmittel für die Cellulose der Baumwolle, mit Hilfe dessen das Cellulosematerial für die Farbstoffe affin gemacht wird. Die DE-OS 24 36 783 und die DE-OS 24 58 660 verwenden zur Fixierung der Farbstoffe auf dem Cellulosematerial Vorkondensate bestimmter Harze, die unter der Einwirkung eines sauren Katalysators mit oder nach dem Aufsublimieren der Druckfarben auskondensiert werden. Bei allen diesen Verfahren ist also jeweils eine Naßvorbehandlung entweder mit Quellmittel oder mit Harzvorkondensaten erforderlich. Außerdem müssen bestimmte Katalysatoren mitverwendet werden, und in bestimmten Fällen, wie gemäß der DE-OS 23 37 798, kann sogar noch eine zusätzliche Nachbehandlung zweckmäßig oder erforderlich sein.

Gemäß der DE-OS 19 57 262 werden Textilmaterialien ganz oder teilweise aus Fasern ohne Affinität zu den sublimierbaren Farbstoffen in Transferdruckverfahren gefärbt, indem die Textilien vorher mit einer Dispersion oder Lösung eines farbstoffaffinen Harzes oder Kunststoffes getränkt werden. Ein solches Naßverfah-

ren ist umständlich und aufwendig und führt vielfach zu Verformungen oder anderen unerwünschten Veränderungen der zu beschichtenden Flächegebilde.

Das Transferdruckverfahren wurde bisher also meist nur für Textilstoffe angewendet, die entweder selbst die sublimierbaren Farbstoffe annehmen oder aber, im Falle von Cellulosematerialien, entsprechend den obigen Angaben mit Farbstoff fixierenden Mitteln vorbehandelt und/oder nachbehandelt werden müssen.

In der DE-OS 23 09 131 ist jedoch auch schon beschrieben, nach dem Transferdruckverfahren Substrate wie Metall- oder Holzplatten zu bedrucken, die vorher mit einem hydrophoben synthetischen Polymeren, wie Polyvinylchlorid, beschichtet wurden, um sie bedruckbar zu machen. Bei Verwendung von Polyvinylchlorid als Beschichtung beobachtet man aber ein starkes Verlaufen des Druckbildes.

Schließlich sind aus der DE-OS 25 08 327 flexible Umdruckträger, insbesondere zum Bedrucken von Teppichen, bekannt, die ein Einfärben über die gesamte Substratdicke durch Verwendung bestimmter Anthrachinonfarbstoffe ergeben. Diese Umdruckträger können mit einem thermoplastischen Film, wie aus Polyvinylacetat oder Polyvinylchlorid, bedeckt werden, um während des Umdruckens an den zu dekorierenden Materialien anzuhaften.

Die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe bestand nun darin, ein Verfahren zu bekommen, mit dem auf möglichst einfache Weise qualitativ hochwertige Drucke auf Materialien erhalten werden können, die bisher nicht oder schlecht bedruckt werden konnten. Ein weiteres Ziel der Erfindung ist es, in diesem Verfahren möglichst mit einem einzigen Arbeitsgang auszukommen.

Erfindungsgegenstand ist daher ein Verfahren zum Bedrucken von Flächegebilden nach dem Transferdruckverfahren, bei dem die Flächegebilde mit Polyvinylchlorid, Polyvinylacetat, Polyvinylchloracetat oder Polyvinylidenchlorid beschichtet werden und die Kunststoffbeschichtung mittels eines mit zwischen 100 und 300°C sublimierbaren Dispersionsfarbstoffen bedruckten Hilfsträgers durch Hitzebehandlung trocken bedruckt wird und das dadurch gekennzeichnet ist, daß man zur Beschichtung der Flächegebilde auf diese eine Folie aus dem Polyvinylchlorid, Polyvinylacetat, Polyvinylchloracetat oder Polyvinylidenchlorid auflaminiert, die ihrerseits eine Oberflächenschicht aus einem farbstoffaffinen und das Verlaufen des Druckbildes und die Wanderung in benachbarte Schichten verhindernden Thermoplasten besitzt.

Eine besonders vorteilhafte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß man das Bedrucken im Transferdruckverfahren und das Auflaminieren der Folie auf das Flächegebilde in einem Arbeitsgang gleichzeitig durchführt. Auf diese Weise kann man das Flächegebilde sogar in einem Arbeitsgang beidseitig beschichten und bedrucken.

Bei dieser vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung wird also das zu beschichtende und zu bedruckende Flächegebilde einseitig oder beidseitig zunächst mit der Folie mit der Oberflächenschicht nach außen belegt, worauf einseitig oder beidseitig ein entsprechend bedruckter Hilfsträger mit der bedruckten Seite auf der Oberflächenschicht der Folie aufgelegt wird. Das Ganze wird dann diskontinuierlich auf Heiðpressen oder kontinuierlich in Kalandern auf die erforderliche Temperatur gebracht, bei der die verwendeten Dispersionsfarbstoffe sublimieren und die thermoplastische

Folie fest auf das Flächengebilde auf laminiert wird. Auf diese Weise bekommt man in einem Arbeitsgang mit höchster Druckqualität bedruckte und gleichzeitige kunststoffbeschichtete Flächengebilde.

Die dabei anzuwendende Temperatur hängt von den verwendeten Dispersionsfarbstoffen und der Zusammensetzung der Folie ab. Allgemein gesagt liegen die Übertragungstemperaturen zwischen 100 und 300°C.

Als zu bedruckende und zu beschichtende Flächengebilde, die keine Affinität zu den verwendeten Dispersionsfarbstoffen haben, kommen die verschiedensten, bisher mit solcher Qualität, etwa fotografischen Wiedergaben, nicht bedruckbaren Materialien in Betracht. Zu nennen sind beispielsweise Holz, Span-, Faser- und Preßplatten, Mineralwollplatten, Metallplatten oder Metallgegenstände, Keramikerzeugnisse, Glasplatten, wie Schichtglas, Natur- und Kunststeinerzeugnisse, Schaumstoffe, gewirkte oder gewebte Textilien natürlicher oder synthetischer Natur, Nadelfilze, Faservliese und Kunststoffe, die entweder als solche nicht farbstoffaffin oder zwar farbstoffaffin, aber migrationsfördernd sind, d. h. bei denen das Druckbild verläuft. Als Beispiele solcher Kunststoffe sind etwa Platten aus Hochdruck- und Niederdruckpolyäthylen, Polytetrafluoräthylen und Mischpolymerisaten aus Tetrafluoräthylen und Hexafluorpropylen, Polytrifluormonochloräthylen, Polypropylene, Silikone, Naturkautschuk und synthetischer Kautschuk, Butadien-Styrol-Mischpolymere, Butadien-Acrylnitril-Mischpolymere, Polychloropren, Polymere des Isobutylen, organische Polysulfide, Fluor-Vinyliden-Hexafluorpropylen, Silikongummi, wie Nitrilsilikon-Elastomer, Titanosilikate, Stannosiloxane, Polyvinylchlorid, Polyvinylacetat, Polyvinylchloracetat, Polyvinylidenchlorid und andere zu nennen. Derartige Kunststoffe sind teilweise zwar farbstoffaffin, aber sie fördern die Migration der Farbstoffe, d. h. das Druckbild verläuft und wandert in benachbarte Schichten.

Dieses Problem wird mit dem erfindungsgemäßen Verfahren gelöst. Die Oberflächenschicht der nach der Erfindung aufzulaminierenden Folie besteht vorzugsweise aus Thermoplasten, wie Polyacrylnitril, Polyester, Polyurethanen, Cellulosederivaten, wie Cellulose-21/2-acetat, Cellulosetriacetat und Nitrocellulose, Epoxyharzen oder Polyamiden, wie Polycaprolactam, Polyundecanamid, Polyhexamethylenadipamid, und unter diesen sind insbesondere nichtlineare Polyurethane sowie Polyester bevorzugt.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren kann man fotografieregetreue Reproduktionen etwa im Dreifarben- (Trichromie) bekommen, indem man die Hilfsträger beispielsweise durch Tiefdruckverfahren oder Offsetdruckverfahren mit den entsprechenden Abbildungen bedruckt, was in modernen Druckverfahren beim Papierdruck mit größter Druckgenauigkeit möglich ist und mehrere Tausend verschiedene Farbtöne zuläßt. Als Hilfsträger kann man außer Papier beispielsweise Aluminiumfolien oder andere für als Transferdruckverfahren bekannte Hilfsträger verwenden. Zweckmäßig ist es vielfach, als Hilfsträger silikonisierte, teflonisierte oder polyäthylenbeschichtete Papiere zu verwenden, da diese die Funktion von Trennpapieren haben und nach dem Drucken und Beschichten leicht von dem bedruckten Laminat abtrennbar sind.

Als Druckfarben kann man die auch bisher im Transferdruckverfahren verwendeten sublimierbaren Farbstoffe verwenden. Im Gegensatz zu den bekannten Druckverfahren können aber im erfindungsgemäßen

Verfahren auch leichter lösliche und leichter sublimierende und/oder in benachbarte Schichten wandernde Farbstoffe, besonders solche mit reaktionsfähigen Hydroxyl-, Amino-, Amid-, Sulfo- oder Carboxylgruppen, verwendet werden. Ein zusätzlicher Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens gegenüber bekannten Transferdruckverfahren besteht also darin, daß auch sogenannte sublimierunechte Dispersionsfarbstoffe verwendet werden können, die im Textildruck nicht verwendet werden könnten, da sie in Waschmaschinen oder beim Bügeln wieder heraussublimieren oder aber nur durch zusätzliche Fixierbehandlungen an die Faser gebunden werden können.

Die erfindungsgemäß verwendeten Dispersionsfarbstoffe lassen sich unter Berücksichtigung des Temperaturverhaltens, wie des Erweichens, Schmelzens, Verklebens, Oxidierens, Zersetzens usw., in zwei Klassen einteilen.

Die erste Klasse besteht aus niedrigmolekularen Dispersionsfarbstoffen oder Farbstoffmischungen, die vorzugsweise zwischen 100 und 170°C sublimieren.

Die zweite Klasse besteht aus höhermolekularen Farbstoffen, die zwischen 170 und 300°C, vorzugsweise zwischen 180 und 220°C sublimieren. Hierbei handelt es sich um Farbstoffe der folgenden Klassen:

Anthrachinoide Farbstoffe,  
wie Hydroxy- und/oder Aminoanthrachinone,  
Azo-Farbstoffe,  
Chinophthalon-Farbstoffe,  
Azomethin-Farbstoffe,  
Stilben-Farbstoffe und  
Nitrodiarylamine.

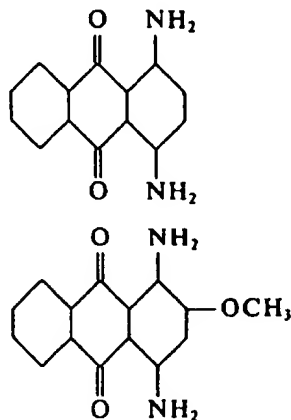
Solche verwendbaren Farbstoffe sind im Journal of the Society of Dyers and Colorists Band 70, Seiten 69 bis 71 (1954) und in Band 74, Seite 389 (1958) beschrieben.

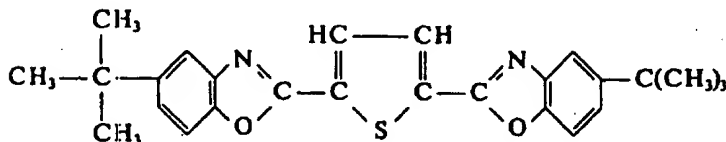
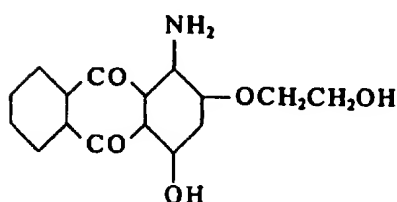
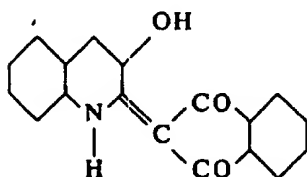
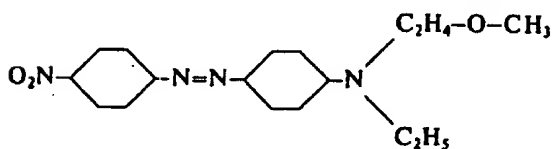
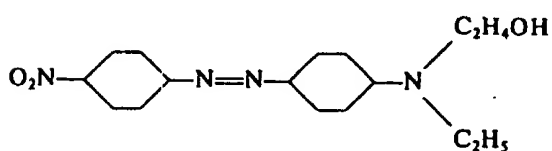
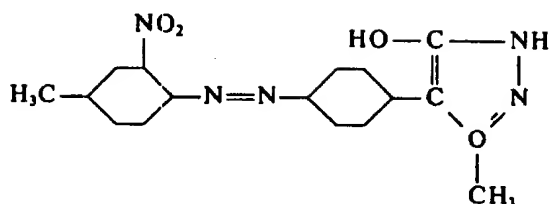
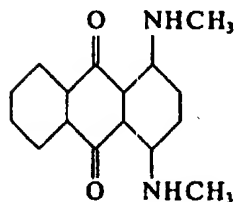
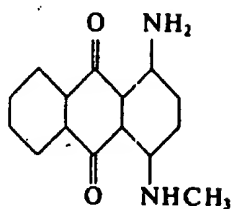
Bevorzugt werden Farbstoffe mit charakteristischen hydrophoben Eigenschaften, also mit geringerer Polarität und mit geringerem Molekulargewicht, welches möglichst unter 1000 liegen sollte, verwendet.

Beispiele derartiger Farbstoffe sind folgende Verbindungen:

1-Amino-2-phenoxy-4-hydroxyanthrachinon,  
4-Phenylazo-N-phenylanilin,  
1,4-Diamino-2-methoxyanthrachinon,  
1,4-Diaminoanthrachinon,  
3-Methyl-4-p-nitrophenylazo-  
N,N-dihydroxyäthylanilin,  
1,4-Dimethylaminoanthrachinon,  
1,4,5,8-Tetraaminoanthrachinon  
sowie analoge Verbindungen.

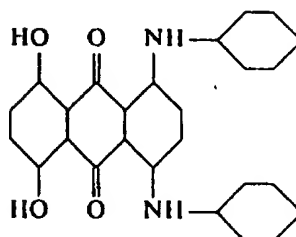
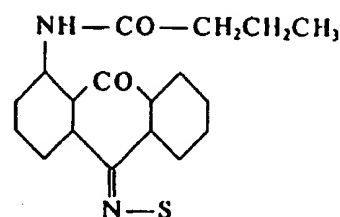
Geeignete Farbstoffe haben beispielsweise die Formeln:





Die optischen Aufheller können allein oder in Kombination mit geeigneten Dispersionsfarbstoffen, die unter gleichen Temperaturbedingungen verdampfen bzw. sublimieren, verwendet werden.

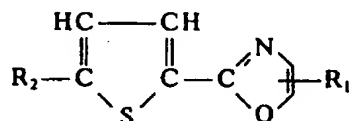
Die Farbstoffzubereitungen, die gegebenenfalls die optischen Aufheller enthalten, werden gewöhnlich mit



Weitere geeignete Farbstoffe sind beispielsweise auch in den DE-OS 17 71 812, 17 69 757, 17 69 761 und 17 71 813 aufgeführt.

Weiterhin ist es möglich, die makromolekularen Verbindungen durch sublinierbare oder verdampfbare optische Aufheller, wie sie beispielsweise in der FR-PS 14 40 550 oder der DE-OS 17 69 761 beschrieben sind, zu bleichen bzw. aufzuhellen.

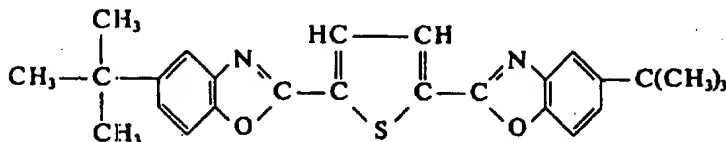
Die verwendeten optischen Aufheller dürfen keine sauren Gruppen enthalten, die das Produkt in Wasser löslich machen, wie z. B. Carbonsäure- oder Sulfonsäuregruppen. Bevorzugt sind Verbindungen, die mindestens einen Benzoxazolthiophenrest enthalten. Sie sollen zwischen 80°C und einer Verweilzeit von 1 Minute und 250°C bei einer Verweilzeit von 20 Sekunden gasförmig übertragbar sein. Die Verbindungen entsprechen z. B. der folgenden allgemeinen Formel:



R<sub>1</sub> bedeutet einen Benzolrest, der mit dem Oxazolring kondensiert.

R<sub>2</sub> ist ein Benzolrest oder ein in Position 2 am Thiophenring verbundener Benzoxazolrest oder eine funktionell abgewandelte Carboxylgruppe.

Ein Beispiel ist folgende Verbindung:



Hilfe organischer Bindemittel auf dem Hilfsträger aufgedruckt. Hierfür kommen synthetische, halbsynthetische oder natürliche Harze, wie Polymerisations-, Polykondensations- oder Polyadditionsprodukte in Betracht. Beispiele für die Bindemittel sind Celluloseester wie Nitrocellulose und Celluloseäther, wie

Methyl- oder Äthylcellulose, Hydroxyläthyl- oder Hydroxypropylcellulose und Benzylcellulose.

Weiterhin werden den Farbstoffzubereitungen gewöhnlich organische Lösungsmittel, wie Alkohole, Ketone oder Ester, die mit organischen Kohlenwasserstoffen vermischt sein können, zugesetzt. Die Farbstoffzubereitungen werden gewöhnlich in Kugelmøhlen, Sandmøhlen, auf Walzenstøhlen oder Knetapparaten, je nach Konsistenz und Viskosität der Dispersionsfarben angemacht. Die Farbstoffzubereitungen besitzen die Konsistenz flüssiger Tinten bis zu hochviskosen Pasten, je nachdem, ob sie für den Rotationstiefdruck, den Offset-Flexo-, Rotations-Film-, Flach-, Sieb- oder Buchdruck verwendet werden sollten.

Auch kommen wäßrige Zubereitungen unter besonderer Berücksichtigung der Öl-in-Wasser- oder Wasser-in-Öl-Emulsionsmethoden, bevorzugt für die Siebdruckverfahren, in Frage. Die zu bereitenden Transfertinten oder -pasten werden schließlich nach den sechs genannten Druckverfahren flächig aufgelegt oder im Halbtondruck auf den Hilfsträger gedruckt.

Das erfindungsgemäße Verfahren öffnet beispielsweise der Möbelindustrie völlig neue Möglichkeiten, da der Möbelhersteller sich nur noch neutrale Möbelteile auf Lager legen muß und nach Bedarf diese mit dem entsprechenden Design versehen kann, das er in der Form der billigen und leicht lagerfähigen Transferpapiere in großer Zahl vorrätig haben kann.

Weiterhin kann man nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erstmals große Metallflächen, wie dickwandige Metallteile oder lange Metallbleche mit höchster Druckqualität bedrucken. Auf gleiche Weise lassen sich wetterfeste bedruckte Textilien, wachstuchartige Stoffe, mit fotografischen Abbildungen, bedruckte Gläser, Keramikmaterialien und dergleichen erzeugen.

Weiterhin kann man beschichtete Papiere, etwa für wetterbeständige Plakate, Werbedrucke und dergleichen bekommen.

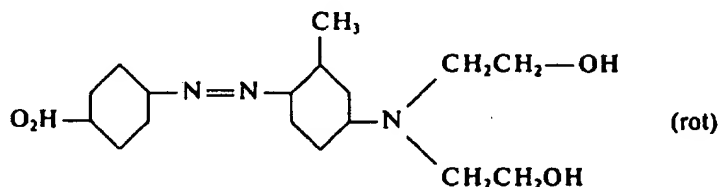
Das Umdrucken von den Hilfsträgern auf die thermoplastische Oberflächenschicht der Folie kann als sogenanntes Heizelement- und Wärmeimpulsschweißen oder Kaschieren, jedoch auch nach den Technologien, wie Heißluft- und Stickstoffschweißen, Hochfrequenz- und Ultraschallkaschierung und dergleichen erfolgen.

Die Verfahrensprodukte besitzen bei geeigneter Auswahl der Farbstoffe, Druckverfahren und Oberflächenschichtmaterialien höchste Druckqualität auch auf Flächengebilden, bei denen derartige Druckqualitäten bisher nicht im entferntesten erreichbar waren. So können qualitativ hochwertige und farbfotografiegetreue Umdrucke auf Gebrauchsgegenstände mit den unterschiedlichsten Eigenschaften erzeugt werden. Infolge der Kunststoffbeschichtung sind diese Verfahrensprodukte außerdem sehr fest, alterungsbeständig, resistent gegenüber Fetten, Wachsen und Treibstoffen aller Art, temperatur- und UV-beständig und beständig gegen chemische Einflüsse, wie Lösungsmittel, Säuren, Laugen, Salze und Gase.

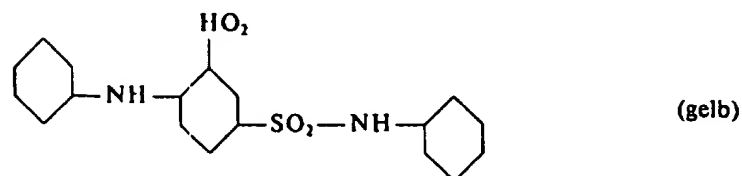
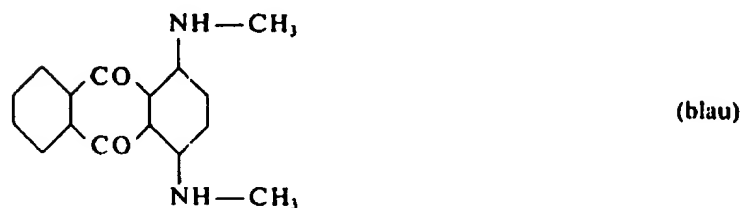
#### Beispiel 1

Bisher konnten Bodenbeläge auf Basis von 100% Polyvinylchlorid nicht nach dem Trockenumdruckverfahren veredelt werden, weil die hochmolekularen Dispersionsfarbstoffe unter Berücksichtigung der vorhandenen Weichmacher schnell querdimensional migrieren.

Erfindungsgemäß wurde im Bogen-Offsetdruck ein farbfotografiegetreues Motiv im Sinne der Trichromie reproduziert und mit den folgenden Dispersionsgrundfarben auf Aluminiumfolie gedruckt:



und



Ein rückseitig geriffelter, vorderseitig jedoch glatter PVC-Bodenbelag in einer Stärke von 5 mm wurde auf eine Bügelpresse gelegt, darüber wurde eine sehr dünne PVC-Folie von 20 µ gelegt, die jedoch oberflächlich mit einem Zweikomponentenpolyurethan beschichtet war.

Die beschichtete Seite wurde schließlich mit der

Offset-Transferaluminiumfolie bedeckt. Es wurde bei einer Temperatur von 200°C und einer Verweilzeit von 25 Sekunden umgedruckt.

Danach war die dünne PVC-Folie fest auf den Bodenbelag kaschiert, und die Zweikomponentenpolyurethanschicht hatte gleichzeitig als farbstoffaffines

Material das farbfotografiegetreue Motiv übernommen und verhinderte gleichzeitig ein Verlaufen des Druckbildes.

### Beispiel 2

Ein 1,5 cm dicker Polyurethanschaumstoff wurde kontinuierlich gleichzeitig mit einer PVC-Folie, welche oberseitig mit einem Zweikomponentenpolyurethan beschichtet war, und einem im Rotationstiefdruck hergestellten Schottenkaro-Motiv aus den im Beispiel 1

genannten Farbstoffen auf einem Hilfsträger aus Papier über einen Kalandrier gefahren.

Während einer Arbeitstemperatur von 200°C und einer Verweilzeit von 35 Sekunden erfolgte eine feste Kaschierung des Folienmaterials und eine gleichzeitig absolut textil aussehende Übertragung des Schottenkaros. Diese neue Methode bedeutet Rationalisierungsmöglichkeiten namentlich für die Polster- und Automobilindustrie.